

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000089451 A**

(43) Date of publication of application: **31.03.00**

(51) Int. Cl

**G03F 7/00**

**G03F 7/004**

**G03F 7/039**

(21) Application number: **10256234**

(22) Date of filing: **10.09.98**

(71) Applicant: **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**

(72) Inventor: **HISAMATSU NAOTAKA  
TAKADA MASAKAZU  
MIURA TAKETOSHI**

**(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION**

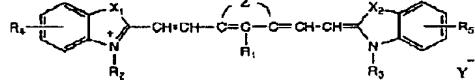
**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive photosensitive composition to be used for a printing plate capable of being directly formed from digital data and excellent in preservably property by forming a recording layer containing a copolymer composed of a multivalent isocyanate and a phenol resin and a near infrared absorber on a support.

**SOLUTION:** This positive photosensitive composition to be used has the recording layer containing the copolymer composed of the multivalent isocyanate and the phenol resin and the near infrared absorber on the support. It is preferred that the near infrared absorber is a dye represented by the formula in which R1 is an H or halogen atom or the like; each of R2 and R3 is an alkyl or alkoxyalkyl group or the like; each of R4 and R5 is an H or halogen atom or the like; Z is a divalent hydrocarbon group combining with the carbon atom of the skeleton of the dye to form a cyclohexene ring or the like; each of X1 and X2 is a sulfur atom or a methylene group optionally

substituted by  $\leq 6$  C 2 alkyl groups or a nonsubstituted vinylene group; and Y- is a counter anion of the dye.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-89451

(P2000-89451A)

(43)公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 7/00  
7/004  
7/039

識別記号

5 0 3  
5 0 5  
5 0 1

F I

G 0 3 F 7/00  
7/004  
7/039

テマコト<sup>7</sup> (参考)

2 H 0 2 5  
2 H 0 9 6  
5 0 3  
5 0 5  
5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-256234

(22)出願日

平成10年9月10日 (1998.9.10)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 久松 直貴

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 高田 昌和

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 三浦 伸俊

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

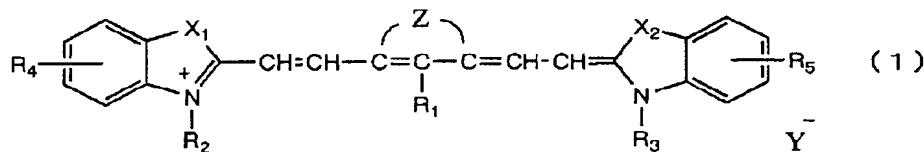
(57)【要約】

【課題】近赤外線を放射する半導体レーザーを用いて記録する事により、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、画像形成後の加熱処理なしで現像処理が可能で、保存性に優れた平版印刷用版材に利用できるポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】支持体上に少なくとも、多価イソシアネートとフェノール樹脂からなる共重合体、および近赤外線吸収剤を含有する記録層を有するポジ型感光性組成を提供することにより達成された。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも、多価イソシアネートとフェノール樹脂からなる共重合体、および近赤外線吸収剤を含有する記録層を有するポジ型感光性組成物。



(一般式(1)において、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、あるいはスルホアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成しても良い。Zは染料骨格の炭素原子上の置換基であって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は硫黄原子、置換基を有してもよいメチレン基、あるいは無置換のビニレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y-は染料の対アニオンを表すが、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が、共にスルホアルキル基の場合は、染料自体が中性分子となるため、不要である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

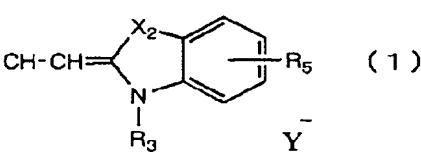
【発明の属する技術分野】本発明は近赤外線領域に高感度を有する感光性組成物に関するものであり、特にコンピューター等のデジタル信号から近赤外線レーザーを用いて直接製版できる、ダイレクト製版可能なポジ型平版印刷版として利用できるポジ型感光性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポジ型印刷版は、通常、支持体上に感光性塗膜を塗布した形態を有しており、その感光性塗膜を適切な輻射線で露光後、現像剤で処理する際に、輻射線被露光塗膜の現像剤への溶解性が、輻射線未露光部の溶解性よりも向上することによって画像を形成し、製版されるタイプの印刷版である。製版後残っている画像領域（輻射線未露光部）は、インク受容性もしくは疎水性であり、塗膜が溶出除去された領域（輻射線被露光部）は、親水性の支持体あるいは感光性塗膜と支持体の中間に親水性層を設けることによって水受容性もしくは親水性である。ポジ型PS版の分野では、このような機能を持つ感光性塗膜として、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸誘導体とフェノール樹脂を組み合わせて用

【請求項2】 近赤外線吸収剤が、下記一般式(1)で示される染料である事を特徴とする請求項1記載のポジ型感光性組成物。

## 【化1】



いる技術が、例えば特公昭37-3627号公報、同37-1954号公報、同43-28406号公報、同45-9610号公報などに開示されている。しかし、これらの文献に記載の輻射線は、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸誘導体の有する紫外線領域の吸収波長に対応した紫外線であって、その文献記載の塗膜は近赤外線領域の輻射線に対する感光性を有していないことは自明の事実である。

【0003】一方、近年のレーザーの発展はめざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する高出力かつ小型の半導体レーザーあるいは固体レーザーが容易に入手できるようになつた。これらのレーザーを記録光源として用いる事により、コンピューター等のデジタルデータからの高解像度直接製版が可能となるため、レーザーによるヒートモード製版材料の研究開発が活発になってきた。例えば、特許第2577718号公報には、フェノール樹脂、熱分解性のオニウム塩、および近赤外線吸収染料を組み合わせた技術が開示されており、また、特開平7-20629号公報、同9-138500号公報、同9-185160号公報、同9-211863号公報等には、フェノール樹脂、潜伏性ブレンステッド酸、および近赤外線吸収染料を組み合わせた技術が開示されている。これらの文献に記載の材料の種類、分子量、配合比を適切にコントロールする事により、ポジ型あるいはネガ型の赤外線感応性印刷版を得ることができる。しかし、これら赤外線感応性印刷版はレーザーによる画像の形成後に加熱処理をしなければならないのが実状であり、画像形成後の加熱処理なしで現像処理が出来る赤外線感応性印刷版の開発が望まれている。

## 【0004】

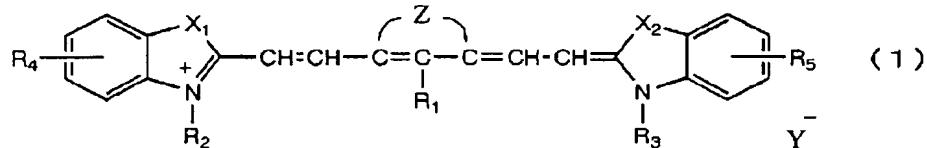
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、近赤外線を放射する半導体レーザーを用いて記録する事により、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、画像形成後の加熱処理なしで現像処理が可能で、保存性に優れた平版印刷用版材に利用できるポジ型感光性組成物を提供する事にある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、支持体上

に少なくとも、多価イソシアネートとフェノール樹脂からなる共重合体、および近赤外線吸収剤を含有する記録層を有するポジ型感光性組成物を用いることにより達成された。

【0006】近赤外線吸収剤としては、下記一般式



【0008】一般式(1)において、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、あるいはジフェニルアミノ基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシリオキシアルキル基、あるいはスルホアルキル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、あるいはフェニル基を表し、フェニル基の場合には染料骨格のフェニル基と縮合してナフタレン環を形成しても良い。Zは染料骨格の炭素原子上の置換基であって、染料骨格の炭素原子と連結してシクロヘキセン環あるいはシクロペンテン環を形成する二価の炭化水素残基、あるいは独立した2個の水素原子、あるいは独立した2個のアルキル基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は硫黄原子、置換基を有して

(1)で示される染料が好ましい。また、これらを二種以上組み合わせて用いる事も可能である。

【0007】

【化2】

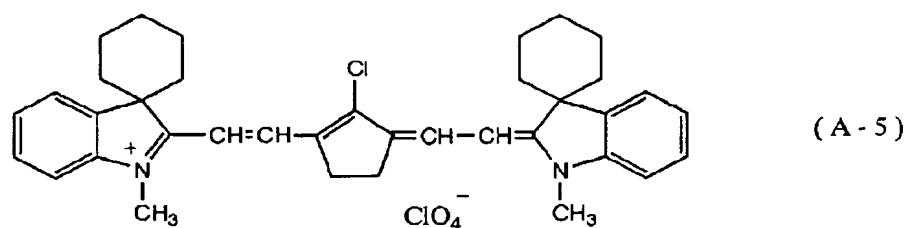
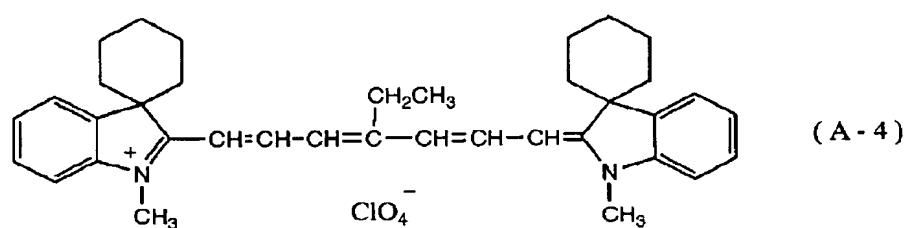
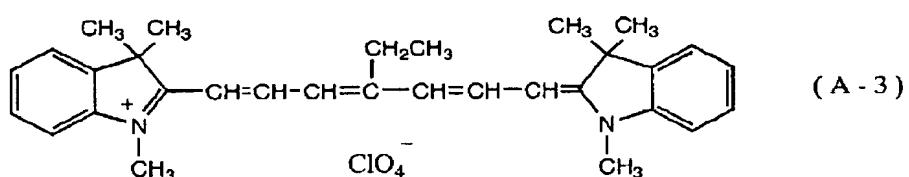
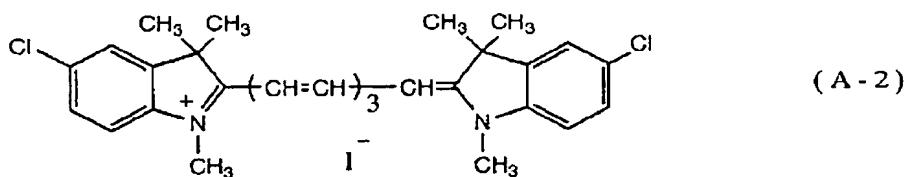
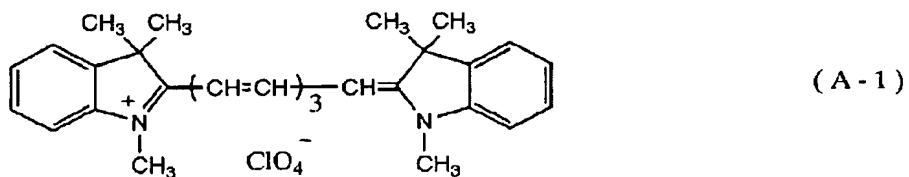
もよいメチレン基、あるいは無置換のビニレン基であって、メチレン基の置換基は、炭素数6以下の二つのアルキル基、あるいは炭素数6以下のスピロ環を形成する炭化水素残基である。Y<sup>-</sup>は染料の対アニオンを表すが、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が、共にスルホアルキル基の場合は、染料自体が中性分子となるため、不要である。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明の感光性組成物に用いられる、上記一般式(1)で示される染料の具体例を以下に示すが、これらに限定される物ではない。

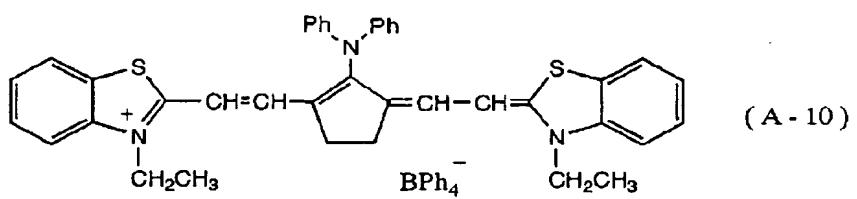
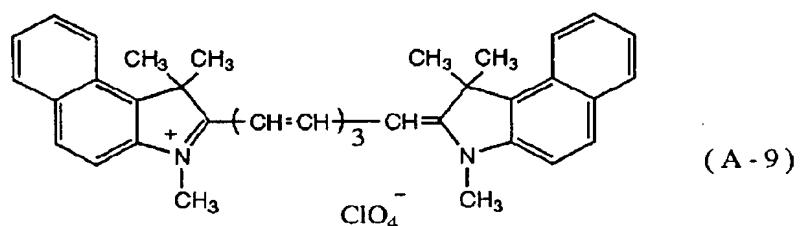
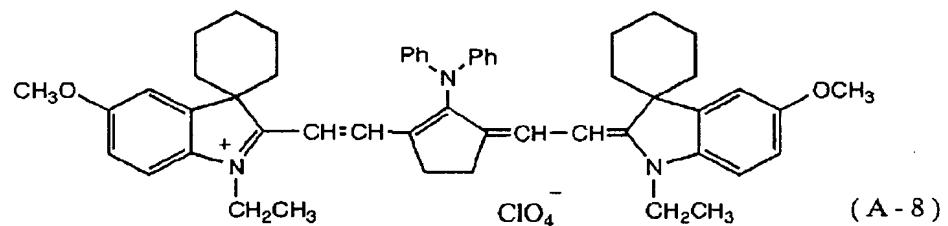
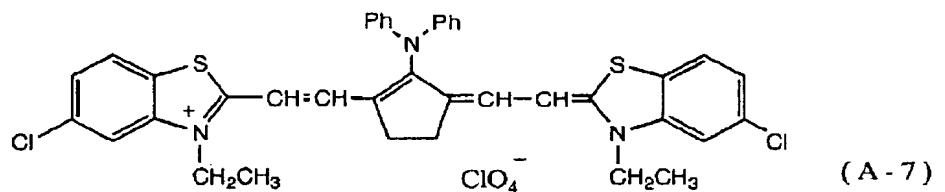
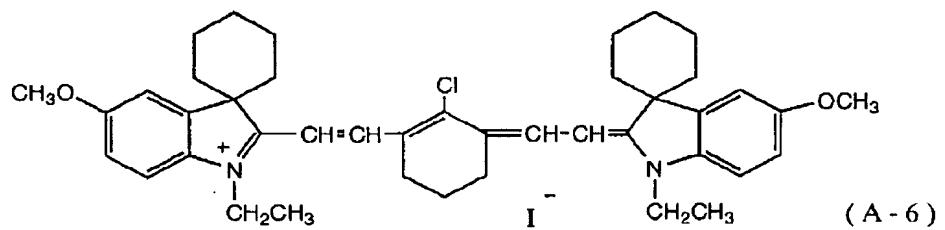
【0010】

【化3】



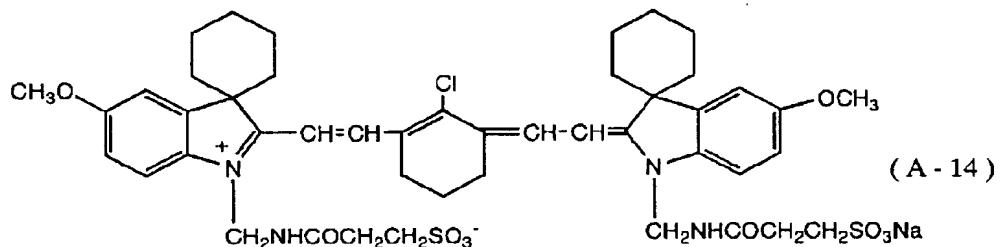
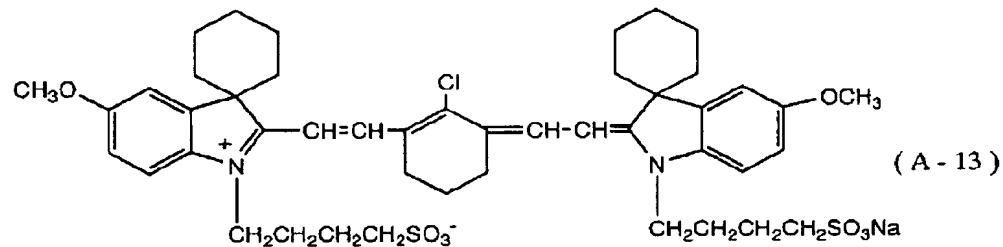
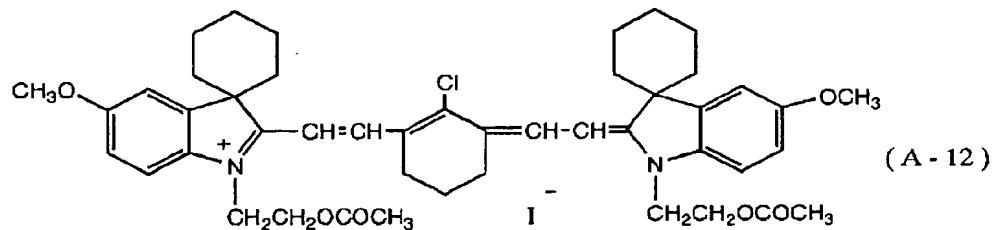
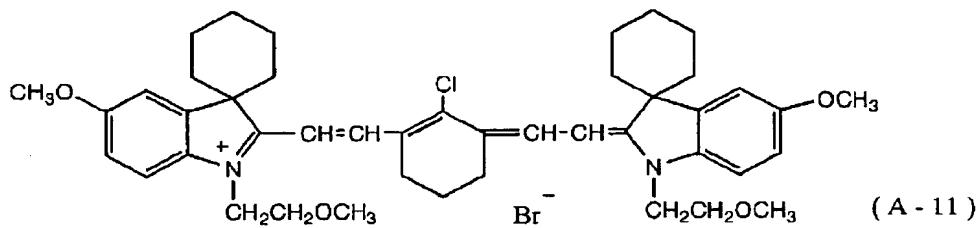
【0011】

【化4】



【0012】

【化5】



【0013】また、本発明の感光性組成物に用いられる近赤外線吸収剤は、上記一般式(1)で示される染料と併せて、波長700nmから1200nmに吸収極大を有する市販の染料または顔料を使用する事ができる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、スクワリリウム染料、キノンイミン染料、金属チオラート錯体、チオピリリウム塩、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、カーボンブラック等が挙げられる。

【0014】本発明の多価イソシアネートとしては、2価以上のイソシアネート基を含む化合物が好ましく、また、芳香族系イソシアネート、脂肪族系イソシアネートのどちらでも良い。それらの具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0015】2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、

イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニル-4,4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネートなどが挙げられる。これらは、必要に応じて、2種以上を併用しても良い。

【0016】本発明のポジ型感光性組成物に用いられるフェノール樹脂としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、またはポリビニルフェノール樹脂が用いられる。

【0017】ノボラック樹脂としては、フェノール、クレゾール、レゾールシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、7-アセチルフェノール、1-ナフトール等の、ヒドロキシ基を置換基として有する芳香族炭化水素類の少なくとも一種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、あるいは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類と重総合させた物が挙げられる。ノボラック樹脂の分子量に関しては、ゲルパーキネーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチ

レン換算重量平均分子量 ( $M_w$ ) が、1000～1500の物が好ましく、さらにその中でも1500～10000の物が特に好ましい。

【0018】レゾール樹脂としては、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、*t*-ブチルフェノール、1-ナフトール等の、ヒドロキシ基を置換基として有する芳香族炭化水素類の少なくとも一種を塩基性触媒下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類と重結合させた物が挙げられる。レゾール樹脂の分子量に関しては、GPC測定による  $M_w$  が、1000～5000の物が好ましく、さらにその中でも1500～3000の物が特に好ましい。また、レゾール樹脂の形状としては、室温下で固体の物が記録材料の経時保存安定性を保持するために好ましい。

【0019】ポリビニルフェノール樹脂としては、*o*-ヒドロキシチレン、*p*-ヒドロキシチレン、2-(*m*-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどのヒドロキシチレン類の単独または2種類以上の共重合体が挙げられる。また、*t*-ブキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などでポリビニルフェノール類の一部のヒドロキシ基を保護した樹脂でも良い。ポリビニルフェノール樹脂の  $M_w$  は、好ましくは1000～10000、中でも特に好ましくは1500～5000の物が用いられる。

【0020】また、本発明に用いられる多価イソシアネートおよびフェノール樹脂の比率は、多価イソシアネートがフェノール樹脂に対して0.1から50重量%が好ましく、その中でも1から20重量%が特に好ましい。

【0021】本発明の感光性組成物中には、現像処理に対する安定性を高めるために、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤を添加する事ができる。これらの界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05から15重量%が好ましく、その中でも0.1から5重量%が特に好ましい。

【0022】本発明の感光性組成物中は、構成成分を適当な溶剤に溶かし、適切な支持体上に塗布する事によって製造できる。ここで使用する溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、1-メトキシ-2-ブロパノール等のアルコール類、THF、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、ジメチルスルホキシド、水等を挙げる事がで

きるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。塗液の固形分濃度は、好ましくは1～50重量%である。また、塗布乾燥後に得られる支持体上の塗布量は、0.5～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布方法としては、バーコーター塗布、スピナー塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げる事ができる。

【0023】本発明に使用される支持体としては、紙、ポリエチレン等のプラスチックがラミネートされた紙、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、酢酸セルロース等のプラスチックフィルム、金属が蒸着されたプラスチック等が挙げられる。本発明の支持体として好ましい物は、ポリエスチルフィルム、あるいはアルミニウム版であり、その中でもアルミニウム版は寸法安定性が良く、比較的安価であるので特に好ましい。アルミニウム版の厚みは、0.1mm～1mmが好ましく、その中でも0.2～0.4mmが特に好ましい。

【0024】アルミニウム版は、印刷版の分野で公知の技術により、脱脂処理、粗面化処理、陽極酸化処理を施した物を用いる事が好ましい。陽極酸化処理を施したアルミニウム表面は必要に応じてケイ酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、ポリビニルスルホン酸等を用いて親水化処理を施しても良い。

【0025】本発明の感光性組成物は、必要に応じて支持体上に下塗層を設ける事ができる。下塗層成分としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリシン、 $\beta$ -アラニン、トリエタノールアミンの塩酸塩等が挙げられるが、これらのうちの複数の物を適宜混合して用いても良い。下塗層の塗布量は2mg～200mg/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0026】本発明の感光性組成物を用いて平版印刷用版材を作製する事ができる。この版材は、波長700～900nmの近赤外線を放射する半導体レーザーによって画像露光される。レーザー露光後、版材はアルカリ性現像液で現像処理される。

【0027】現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸一水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化リチウム、などの無機アルカリ塩が挙げられ

る。また、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等の有機アルカリ剤を用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いる事ができる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましいものは、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属のケイ酸塩の水溶液である。

【0028】また、現像液には現像速度のコントロールや現像カスの分散や印刷版画像部のインキ親和性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。また、現像液に必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等の有機還元剤、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の無機還元剤、消泡剤、硬水軟化用キレート剤等を添加する事ができる。

【0029】現像液で処理された感光性組成物は、水洗水、界面活性剤を含むリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光性組成物を印刷版として使用する場合、これらの処理を種々組み合わせて処理した後、オフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明の詳細を述べるが、本発明はこれら実施例に限定される物ではない。

【0031】(多価イソシアネートとフェノール樹脂からなる共重合体の合成) 200m lの2-ブタノンに、50gのメタクレゾールノボラック樹脂(BRM565; 昭和高分子(株)製、重量平均分子量2500~3500)、3.4gの1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、および0.5m lのジブチル錫ジラウレートを溶解させ、70°Cの水浴上で2時間加熱還流した。その後、減圧乾燥により溶媒を除去し、53gの共重合体を得た。

【0032】(アルミニウム版の作製) 厚さ0.30mのアルミニウム板(材質: JIS-1050)を、5%の水酸化ナトリウム水溶液中での脱脂処理(40°Cで10秒間)、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中の電解エッチング(25°C、電流密度40A/dm<sup>2</sup>で30秒間)、5%水酸化ナトリウム水溶液中のデスマット処理(30°Cで10秒間)、次いで20%硫酸水溶液中の陽極酸化処理(20°C、電流密度5A/dm<sup>2</sup>で1分間)を行って平版印刷版用支持体のアルミニウム版を作製した。

#### 【0033】実施例1

(近赤外線感光性平版印刷版の作製) 上記のようにして得た共重合体4.5gと近赤外吸収剤(例示化合物A-

6) 0.5gをメタノール45gに溶解し、上記の方法で作製したアルミニウム版上にワイヤーバーで塗布し、室温で風乾し、固体分塗沫量が2.0g/m<sup>2</sup>の近赤外線感光性平版印刷版を得た。

#### 【0034】比較例1

44gのメタノールに、0.5gの近赤外染料(例示化合物A-6)、5gのメタクレゾールノボラック樹脂(BRM565; 昭和高分子(株)製、重量平均分子量2500~3500)および0.8gの1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを溶解し、上記の方法で作製したアルミニウム版上にワイヤーバーで塗布し、室温で風乾し、固体分塗沫量が2.0g/m<sup>2</sup>の近赤外線感光性平版印刷版を得た。

#### 【0035】試験1

実施例1および比較例1で得た近赤外線感光性平版印刷版を回転ドラムに取り付け、830nmの半導体レーザー(出力500mW)をレンズで20μmのビーム径に絞って走査露光を行った。そして、露光済み印刷版を、現像液MX1710(イーストマンコダック社製; サーマルプリンティングプレート用)を用いて25°C、30秒間現像処理した。このようにして得られた、平版印刷版を、オフセット印刷機(リョウビ(株)製3200MCD)に装着し、印刷を行った。

#### 【0036】試験2

試験1において、実施例1および比較例1で得た近赤外線感光性平版印刷版をレーザー露光する前に60°Cのオーブン中に6日間放置して加速劣化させた以外は、試験1と同様にして印刷を行った。

【0037】試験1および試験2の結果を示す。実施例1では、レーザー露光後の現像処理によって、ポジ型平版印刷版を得た。そして、試験1および試験2において良好な印刷物が4万枚以上得られた。また、比較例1では、試験1においてはネガ型平版印刷版が得られ、良好な印刷物が3万枚以上得られた。しかしながら、試験2では、現像処理によって画像部/非画像部のコントラストのある良好な平版印刷版が得られず、良好な印刷物が得られなかった。

【0038】この結果から、実施例1の平版印刷版は、画像形成後の加熱処理なしで現像処理が可能で、保存性に優れたポジ型平版印刷版であることがわかる。

#### 【0039】

【発明の効果】支持体上に少なくとも、多価イソシアネートとフェノール樹脂からなる共重合体、および近赤外線吸収剤を含有する記録層を有するポジ型感光性組成物を用いることで、画像形成後の加熱処理なしで現像処理が可能で、保存性に優れたポジ型平版印刷版用の版材を提供できる。

(9) 開2000-89451 (P2000-894D14

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA04 AA11 AB03 AC08  
AD03 BG00 CB17 CB28 CB45  
CC13 CC20 FA17  
2H096 BA09 EA04 GA08